

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073900

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

C25F 3/08  
H01G 9/04  
H01M 4/66  
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-261247

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 30.08.2001

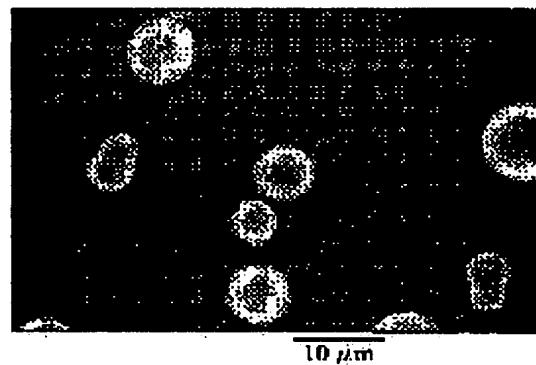
(72)Inventor : TACHIBANA KAZUHIRO  
OGATA TAKEAKI  
NISHINA TATSUO  
ENDO TAKASHI  
SAKAMOTO HIROSUKE  
MATSUHASHI DAISUKE  
NIRASAWA YUJI  
SUZUKI YUICHI

## (54) METHOD FOR ROUGHENING SURFACE OF TANTALUM OR NIOBIUM MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a material suitable for an artificial bone, a dental implant, a positive electrode collector, an electrode for a capacitor, or the like, by electrolytically etching a tantalum material or a niobium material under a condition of forming no oxide film.

**SOLUTION:** A method for roughening a surface of tantalum or niobium material comprises preparing an organic electrolytic solution containing added anions, which do not supply oxygen even when anodically polarized, in an aprotic polar solvent, and supplying electric current to the tantalum material or the niobium material which is immersed in the organic electrolytic solution, to anodically polarize it. The organic electrolytic solution is prepared by adding anions such as BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, maleic acid ions, phthalic acid ions, halogen ions, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-containing ions, SO<sub>2</sub><sup>-</sup>-containing ions, and cations such as alkali metal ions, and quaternary alkyl ammonium ions, to the aprotic polar solvent.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

- [application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73900

(P2003-73900A)

(43)公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 25 F 3/08  
H 01 G 9/04  
H 01 M 4/66  
10/40

識別記号  
3 0 4

F I  
C 25 F 3/08  
H 01 G 9/04  
H 01 M 4/66  
10/40

テ-マコト<sup>\*</sup>(参考)  
5 H 0 1 7  
3 0 4 5 H 0 2 9  
A  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-261247(P2001-261247)

(22)出願日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

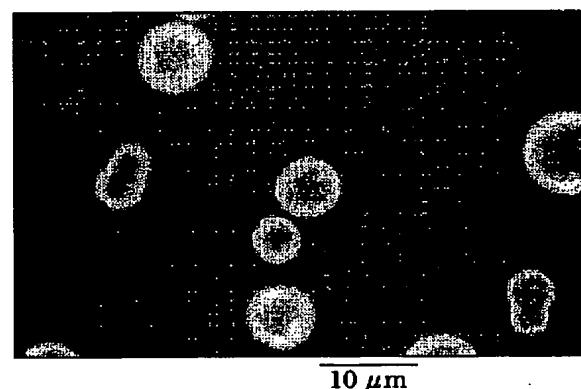
(71)出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
(72)発明者 立花 和宏  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内  
(72)発明者 尾形 健明  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内  
(74)代理人 100092392  
弁理士 小倉 亘

(54)【発明の名称】タンタル又はニオブ材料の粗面化方法

(57)【要約】

【目的】酸化皮膜が生成しない条件下でタンタル材料、ニオブ材料を電解エッチングすることにより、人口骨、人工歯根、正極集電体、コンデンサ用電極等として好適な材料を得る。

【構成】アノード分極の際に酸素供給源とならないアニオンを非プロトン性の極性溶媒に添加した有機電解液を用意し、該有機電解液に浸漬したタンタル材料又はニオブ材料に電流を供給してアノード分極させる。有機電解液は、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、マレイン酸イオン、フタル酸イオン、ハロゲンイオン、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含有イオン、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有イオン等のアニオン、アルカリ金属イオン、第四級アルキルアンモニウムイオン等のカチオンを非プロトン性の極性溶媒に添加することにより調製される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード分極の際に酸素供給源とならないアニオンを非プロトン性の極性溶媒に添加した有機電解液を用意し、該有機電解液に浸漬したタンタル材料又はニオブ材料に電流を供給してアノード分極させることを特徴とするタンタル材料又はニオブ材料の粗面化方法。

【請求項2】 アルカリ金属イオン、第四級アルキルアンモニウムイオンの1種又は2種以上をカチオンとして含む有機電解液を使用する請求項1記載の粗面化方法。

【請求項3】 アニオンがBF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, マレイン酸イオン、フタル酸イオン、ハログンイオン、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有イオン、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含有イオンから選ばれた1種又は2種以上である請求項1記載の粗面化方法。

【請求項4】 非プロトン性の極性溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、デエチルカーボネート又はこれらの混合溶媒である請求項1記載の粗面化方法。

【請求項5】 有機電解液に浸漬したタンタル材料又はニオブ材料に直流、交流、パルス電流、矩形波電流又は交直重疊電流を供給する請求項1記載の粗面化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、人口骨、集電体、コンデンサ用電極等として好適なタンタルやニオブ材料を粗面化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 タンタル、ニオブ及びそれらの合金は、腐食性の雰囲気でも優れた耐食性を呈することから、生体内に埋め込まれる人口骨、人口歯根等やリチウム二次電池の正極集電体等に使用されている。また、酸化物の誘電率が大きなことを活用し、タンタル電解コンデンサとして使用される材料もある。以下の説明では、金属単体の他にTa, Nbを主成分とする合金や複合材を総称する意味で「タンタル材料」、「ニオブ材料」を使用する。

【0003】 優れた耐食性は、反面、タンタル材料やニオブ材料がエッティングによって粗面化しがたい材料であることを意味する。ところが、生体内に埋め込まれる人口骨や人工歯根では生体組織との密着性を向上させ、リチウム二次電池の正極集電体では正極合材との密着性を向上させるため、粗面化処理が要求される。また、アルミニウム電解コンデンサのようにエッティングによってタンタル材料の実効表面積を大きくできないため、タンタル電解コンデンサでは粉末焼結による拡面処理が採用さ

れている。粉末焼結で使用する金属粉末の粒径が小さいほどタンタル電極の実効表面積が大きくなるが、微粒金属粉末の使用は、製造現場における取扱い性の低下や危険度の増大を招くばかりでなく、後工程で厚い酸化皮膜の成長を困難にする原因でもある。酸化皮膜の成長が不十分な電極では、電解コンデンサの耐電圧特性が不足しがちとなる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、酸素供給源とならないアニオンを含む有機電解液を使用することによって、アノード分極を促進させてタンタル材料、ニオブ材料の溶解（換言すると、エッティング）反応を進行させ、目標に応じた表面状態にタンタル材料、ニオブ材料を粗面化処理することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の粗面化方法は、その目的を達成するため、アノード分極の際に酸素供給源とならないアニオンを非プロトン性の極性溶媒に添加した有機電解液を用意し、該有機電解液に浸漬したタンタル材料又はニオブ材料に電流を供給してアノード分極させることを特徴とする。

【0006】 アニオンとしては、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, マレイン酸イオン、フタル酸イオン、ハログンイオン、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有イオン、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含有イオンから選ばれた1種又は2種以上が使用される。ハログンイオンには[ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [Bz<sub>2</sub>Cl]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [Br<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [B(Ar)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>等があり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有イオンには[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C]<sup>-</sup>等がある。アルカリ金属イオン、第四級アルキルアンモニウムイオンの1種又は2種以上をカチオンとし、エチレンカーボネート(EG), プロピレンカーボネート(PC), ブチレンカーボネート(BC), γ-ブチロラクトン(GBL), 1,2-ジメトキシエタン(DME), テトラヒドロフラン(THF), 2-メチルテトラヒドロフラン(2MeTHF), 1,3-ジオキソラン(DOL), 4-メチル-1,3-ジオキソラン(4MeDOL), 蟻酸メチル(MF), 酢酸メチル(MA), プロピオン酸メチル(MP), ジメチルカーボネート(DMC), エチルメチルカーボネート(EMC), デエチルカーボネート(DEC)又はこれらの混合溶媒に添加することにより、有機電解液が調製される。

【0007】 有機電解液に浸漬したタンタル材料又はニオブ材料に直流、交流、パルス電流、矩形波電流又は交直重疊電流を供給するとき、アノード分極によってタンタル材料、ニオブ材料の表面からTa, Nbが有機電解液に溶出し、タンタル材料、ニオブ材料が粗面化される。

## 【0008】

【作用】 Ta, Nbは、水性雰囲気では勿論、有機溶媒

中でもオキソアニオンが存在する系では極めて強固な酸化皮膜が表面に形成される。強固な酸化皮膜は、優れた耐食性を発現する反面、タンタル材料、ニオブ材料がエッティングしがたい材料であることを意味する。

【0009】他方、酸素供給源になりえないLiBF<sub>4</sub>、TEMA、BF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>等のアニオンを含む有機電解液にタンタル材料、ニオブ材料を保持すると、酸素の補給がないため酸化皮膜が生成されずタンタル材料、ニオブ材料の金属表面が維持される。この状態のタンタル材料、ニオブ材料に直流、パルス電流、交流を印加してアノード分極させると、タンタル材料、ニオブ材料の表面からTa、Nbが有機電解液に溶出するエッティング反応によってタンタル材料、ニオブ材料が粗面化される。また、オキソアニオンを含む電解質や水分を有機電解液に添加することによってエッティング反応が調整され、タンタル材料、ニオブ材料の粗面化状態も制御可能となる。

#### 【0010】

【実施の形態】タンタル及びニオブは、アノード酸化によって表面に緻密なバリア皮膜を生成するバルブメタルに属する。ステンレス鋼やチタンの表面に生成する皮膜が電子伝導性であるのに対し、タンタル材料やニオブ材料の表面に生成する皮膜は電子絶縁性であり、電解コンデンサの誘電体として適している。電子絶縁性の皮膜生成は、接触対象に電気的な干渉を与えないことを意味し、生体適合性にも優れていると考えられる。

【0011】粗面化に使用される有機電解液は、酸素を含まないアニオンを主たるアニオンとして含んでいる。アニオンは、有機電解液の電気伝導性を向上させるため高濃度で溶解することが好ましい。この点、イオン半径の大きなアニオンほど溶媒との相互作用が少ないため、より高濃度で溶解できる傾向にある。副アニオンとしての酸素含有アニオン、水分等は、酸化皮膜の成長を促すために必要に応じて添加される。酸化皮膜の成長は、アニオンの酸化分解で生じる副生成物によっても促進される。酸化皮膜の成長と金属溶出のバランスを制御することにより、種々の目的に叶った粗面化形状が得られる。

【0012】有機電解液は、各種有機物系のカチオンを含んでいる。カチオンに使用される物質としては、有機電解液中でアニオンの対イオンとして安定に存在するものが好ましい。また、交流エッティングでは、カソードサイクル時にカチオンが表面析出し、粗面化形状が制御される効果が得られる。電解液の有機溶媒としては、電解質を良く溶しこみ、大きな電気伝導度を呈する極性溶媒が好ましい。この点から誘電率が大きく、粘度の低い溶媒が使用されるが、誘電率が大きいと粘度も大きくなるため、2種類以上の溶媒を組み合わせることによって粘度を調整することが好ましい。

【0013】以上のように調製された有機電解液にタンタル材料又はニオブ材料を浸漬し、電解粗面化する。電

解条件は、目標とする粗面化形状及び電力効率を勘案して選定される。電流密度が大きいとエッティングの電流効率が向上する傾向にあるが、電解電圧も上昇してしまうので、電力効率が必ずしも改善されるものではない。極端に大きな電流密度と粘度の高い電解液を組み合わせると、粗面化を通り越して全面腐食となり、タンタル材料又はニオブ材料の表面が電解研磨される。有機電解液の温度が高温になるほど電解反応が加速され、粗面化に要する時間が短縮される。しかし、電解反応が過度に加速されると、処理されたタンタル材料又はニオブ材料の表面状態が不均一になりがちである。そのため、目標とする粗面化形状に応じて、有機電解液の温度を適正に管理する。

【0014】電解には、直流、交流、パルス電流、矩形波電流、交直重疊電流等が使用される。パルスや交流を用いた電解では、直流に比較してより複雑な粗面化形状をタンタル材料又はニオブ材料の表面に形成できる。交流電解では、カソードサイクル時にアノード溶解が休止状態にあり、カチオンの析出反応が生じる。カソードサイクルとアノードサイクルとで電解反応が異なることを利用し、アノード電流とカソード電流を非対称に設定し、或いはデューティ比を変化させると粗面化形状が制御される。交流、パルス電流、矩形波電流、交直重疊電流等を用いた電解では、タンタル材料、ニオブ材料の表面にある皮膜が破壊し、エッティングが開始されるまでの誘電時間が存在する。そのため、高すぎる周波数では電解反応が進行しないことがある。また、誘電期間の間に孔食の開始点が発生するため、周波数に応じて粗面化形状を制御することも可能である。

#### 【0015】

【実施例1】表面粗さがRa: 0.1 μmのタンタルを被エッティング材料に使用した。該被エッティング材料は、図1の顕微鏡写真にみられるように平滑な表面を呈していた。有機電解液としては、EC: DEC = 1: 1 (体積比) の混合溶媒にアニオンソースとしてLiBF<sub>4</sub>: 1M/dm<sup>3</sup>添加することにより調製した。LiBF<sub>4</sub>は、有機電解液中でリチウムイオン (カチオン) と四フッ化硼酸イオン (アニオン) に解離する。温度25°Cに保持した有機電解液に被エッティング材料を浸漬し、電流規制で電流密度100A/mm<sup>2</sup>の直流を供給することによりアノード分極した。通電時の電圧は、2~3Vであった。通電を30分間継続した後、有機電解液から被エッティング材料を引き上げ、水洗・乾燥した。

【0016】乾燥後に被エッティング材料の表面を観察したところ、図2の顕微鏡写真にみられるように、口径数μm程度の開口が高密度で表面に形成されており、タンタル材料がエッティングされたことが確認される。表面の開口密度は通電時間が長くなるほど増加しており、3分間の通電でエッティング前に比較して20%と表面積が増大した。また、開口密度の増加に伴い、タンタル材料

は、アンカー効果の強い凹凸に富む表面状態に改質された。

#### 【0017】

【実施例2】表面積：100mm<sup>2</sup>、表面粗さRa：0.1μmのニオブを被エッチング材料に使用した。この被エッチング材料も、顕微鏡観察の結果、平滑な表面を呈していた。実施例1と同じ有機電解液(25℃)を使用し、電流規制で10mA/cm<sup>2</sup>、電圧1～2Vの条件下でアノード分極した。通電を30分間継続した後、有機電解液から被エッチング材料を引き上げ、水洗・乾燥した。

【0018】乾燥後に被エッチング材料の表面を観察したところ、口径数μm程度の開口が高密度で表面に形成されており、ニオブ材料がエッチングされたことが確認される。エッチングされたニオブ材料の表面積は、140mm<sup>2</sup>であった。300ppmの水分を添加した有機電解液を使用する以外は同じ電解条件下でニオブ材料をエッチングしたところ、エッチングされたニオブ材料の表面積は120mm<sup>2</sup>であり、皮膜が生成しない場合に比較して孔が細長くなる傾向にあった。

#### 【0019】

【発明の効果】以上に説明したように、酸素供給源にな

らないアニオンが添加された有機電解液中でタンタル材料、ニオブ材料をアノード分極することにより、強固な酸化皮膜の生成なくエッティング反応を進行させることによって、タンタル材料、ニオブ材料を粗面化している。粗面化されたタンタル材料、ニオブ材料は、生体組織や正極合材に対する密着性が改善されているため、人口骨、人工歯根、正極集電体等として好適に使用される。

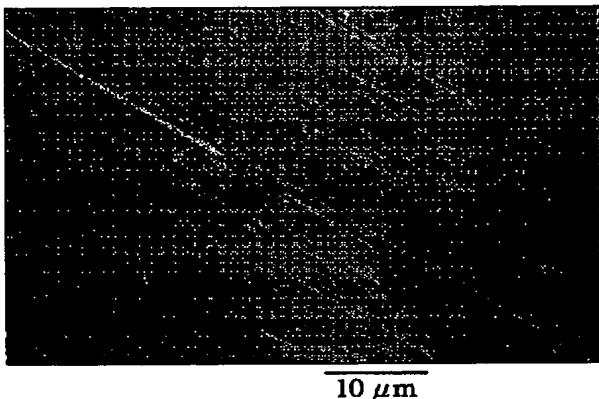
【0020】粗面化処理によって実効表面積が大きくなっているので、静電容量の大きな電解コンデンサ用電極としても有効である。エッティングによる粗面化処理は粉末焼結とも併用可能なため、取扱いや安全性に支障をきたさない程度の粒径をもつ粉末を焼結したタンタル材料、ニオブ材料を本発明に従って粗面化処理すると、実効表面積が一層大きな電解コンデンサ用電極が得られる。しかも、微粒粉末を焼結する必要がないため、耐電圧特性の向上に必要な酸化皮膜の厚膜化も容易である。

#### 【図面の簡単な説明】

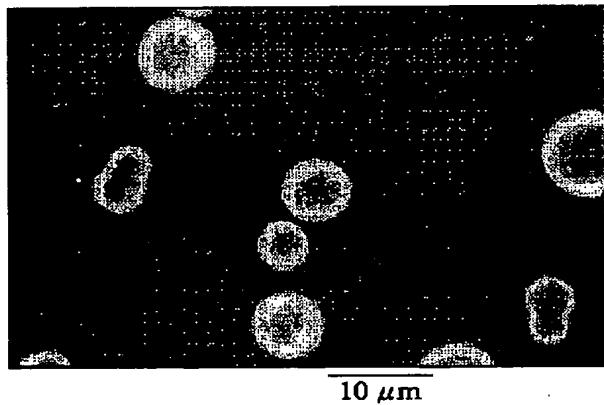
【図1】 実施例1で被エッチング材料に使用したタンタル材料の表面状態を示す顕微鏡写真

【図2】 同タンタル材料をエッチングした後の表面状態を示す顕微鏡写真

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72) 発明者 仁科 辰夫  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内  
(72) 発明者 遠藤 孝志  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内  
(72) 発明者 坂本 裕輔  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内

(72) 発明者 松橋 大輔  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内  
(72) 発明者 菊澤 祐司  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内  
(72) 発明者 鈴木 雄一  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学  
工学部内

F ターム(参考) 5H017 AA03 BB16 DD01 EE01  
5H029 AJ05 DJ07 EJ01